

10/528472

JC06 Rec'd PCT/PTO 21 MAR 2005

L9 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2004 THE THOMSON CORP on STN
AN 1991-128535 [18] WPIX Full-text
DNC C1991-055371

TI Preparation of polymers used as moulding material and optical material - by metathesis-ring opening-polymerising monomer(s) and opt. comonomers and treating liquid with adsorbent in presence of alcohol cpd..

DC A18 A89

PA (JAPS) JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

CYC 1

PI JP----03066725 A 19910322 (199118)*

<--

ADT JP----03066725 A 1989JP-0202505 19890804

PRAI 1989JP-0202505 19890804

IC C08G-061-12

AB JP 03066725 A UPAB: 19930928

Polymers are produced by metathesis-ring-opening-polymerising (1) at least one monomer of formula (I) alone or mixed with (2) comonomers in the presence of (3) solvents and (4) metathesis polymerisation catalysts, and treating the polymerisation liquid with (5) at least one adsorbent selected from activated clay, activated carbon, diatom earth, activated alumina (AA) and zeolite in the presence of (6) at least one cpd. of formula (II) R-OH. In the formulae (R=H or a 1-6C hydrocarbon gp.; A,B=H or 1-10S hydrocarbon gps.; X,Y=H, 1-10C hydrocarbon gps., halogens, halogen-substd. 1-10C hydrocarbon gps., - (CHH2)nCOOR1, -(CHH2)nOCOR1, 2)nOR1, H2)nCN, H2)nCONR2R3, H2)nOCOZ, :H2)nOZ, :H2)nW; etc. at least is a gp. other than H and hydrocarbon gps. (R1-R4 = 1-20C hydro gps.; Z = halogen-substd. hydrocarbon gps.; W = SiR5pR=a 1-10C hydrocarbon gp.; D = a halogen atom, - OCOR6 or -OR6 (R6= a 1-10C hydrocarbon gp.) p = an integer of 0-3); n = an integer of 0-10); m = 0 or 1. USE/ADVANTAGE - The polymers are used as moulding material and optical material for videodiscs, audiodiscs. The transparent polymers have high purity, good optical properties, heat resistance, weatherproof property and mechanical property. @ (10pp aDwg.No.0/0)@

FS CPI

FA AB

MC CPI: A04-A; A04-D; A04-E; A04-F01; A10-B; A12-L03C

⑫ 公開特許公報 (A)

平3-66725

⑤ Int. Cl. 5

識別記号 庁内整理番号
NLH 8215-4 J

④③公開 平成3年(1991)3月22日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑤発明の名称 重合体の製造方法

㉑特 願 平1-202505

㉙出願平1(1989)8月4日

⑦発明者 岡 仁志 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑦発明者 中瀬吉久 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑦発明者 久富雅男 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑦出願人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

叨 細 背

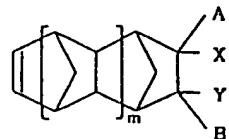
1. 発明の名称

・重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式 (I) で表わされる少なくとも 1 種の単量体またはこの単量体とこれと共に重合可能な他の単量体とを、溶媒およびメタセシス重合触媒の存在下に、メタセシス閉環重合させて得られる重合反応液を、R-OH (R は水素または炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基) で表わされる少なくとも 1 種の化合物の存在下に、活性白土、活性炭、珪藻土、活性アルミナ、ゼオライトから選ばれる少なくとも 1 種の吸着剤で処理することにより、重合触媒成分が除去された重合体溶液を得ることを特徴とする重合体の製造方法。

一般式 (I)



〔式中、A および B は水素原子または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基であり、X および Y は水素原子、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換された炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、 $-(CH_2)_nCOOR'$ 、 $-(CH_2)_nOCOR'$ 、 $-(CH_2)_nOR'$ 、 $-(CH_2)_nCN$ 、 $-(CH_2)_nCONR^2R^3$ 、 $-(CH_2)_nCOOZ$ 、 $-(CH_2)_nOCOZ$ 、 $-(CH_2)_nOZ$ 、 $-(CH_2)_nW$ または X と Y から構成された $\begin{array}{c} -CO \\ | \\ -CO \end{array} > O$ もしくは $\begin{array}{c} -CO \\ | \\ -CO \end{array} > NR^4$ 〕

を示し、X および Y の少なくとも 1 つは水素原子および炭化水素基から選ばれる基以外の基 (ここで、R¹、R²、R³ および R⁴ は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、Z はハロゲン原子で置換された炭化水素基、W は SiR⁵_pD_{3-p} (R⁵ は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、D はハロゲン原子、-OCOR⁶ または -OR⁶ (R⁶ は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を示す)、p は 0 ~ 3 の整数を示す)。

示す)、nは0～10の整数を示す。)であり、mは0または1である。)。

(2) 重合反応液を、活性白土、活性炭、珪藻土、活性アルミナ、ゼオライトと処理する際に、重合反応液中にR-OHで表わされる化合物の少なくとも1種を0.05～5重量%存在させることを特徴とする請求項1に記載の重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、光学特性、耐熱性、耐候性、低吸水性、機械的性質などの諸特性に優れた重合体の製造方法に関する。

【従来の技術】

近年において、透明性重合体は、自動車部品、照明器具、電気部品、雑貨など通常の透明性が要求される成形材料として使用される以外に、光学的性質を重視する光学材料として利用されてきている。光学材料として用いられる重合体には、単に透明性のみならず、耐熱性、耐候性、低吸水性および機械的性質に優れた高度の特性を有する

ことが要求されている。

そして現在までに、好適な光学材料とされる重合体として、テトラシクロドデセン系炭化水素化合物の単独またはノルボルネン系炭化水素化合物によるメタセシス開環(共)重合体を水素添加して得られる重合体(特開昭60-26024号公報)、ベンタシクロベンタデセンをメタセシス開環重合して得られる重合体またはその水素添加重合体(特開昭63-145324号公報)、極性置換基を有するノルボルネン誘導体および/またはテトラシクロドデセン誘導体を重合し水素添加して得られる(共)重合体(特公昭57-8815号公報、特願昭62-288528号)などが提案されている。

【発明が解決しようとする課題】

光学材料として用いられる重合体において、透明性に加えてさらに上記のような高度の特性を得るためにには、当該重合体は金属その他の不純物の含有量が低いことが必要である。このため、従来においては、メタセシス開環重合反応によって得

られる重合反応液を、大量の貧溶媒中に投入して重合体の沈殿を生じさせ、この沈殿をさらに同様の貧溶媒で洗浄することにより、金属となる触媒成分を除去し、その後乾燥して目的とする重合体を得るようにしておる、必要があるときには、この重合体をさらに適当な溶媒に溶解して水素添加を行なう方法が採られている。

しかしながら、このような方法においては、重合体の沈殿および洗浄を行なうために、通常、重合反応液の10重量倍以上もの大量の貧溶媒が必要であり、重合反応液の濃度は多くの場合に10%前後であるので、実に重合体に対して100重量倍以上の貧溶媒を使用することが必要となる。従って、上記の方法の工業的実施においては、溶媒の回収のための設備が大規模となると共に、ユーティリティー負荷が多大なものとなるという、大きな問題点を有していた。

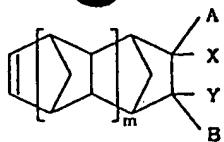
【課題が解決するための手段】

本発明は、前記の問題点について鋭意研究を重ねた結果、特定の単量体によるメタセシス開環重

合反応を行なった反応液を、工業的に安価な吸着剤で処理するだけで、重合反応液の触媒成分が除去できることを見い出したこと、さらに処理する際の処理液中に適量の水を存在させることにより、飛躍的にその除去効果が増大することを見い出したことによって完成されたものである。

すなわち、本発明にかかる重合体の製造方法は、下記一般式(I)で表わされる少なくとも1種の単量体またはこの単量体とこれと共に重合可能な他の単量体とを、溶媒およびメタセシス重合触媒の存在下に、メタセシス開環重合させて得られる重合反応液を、R-OH(Rは水素または炭素数1～6の炭化水素基)で表わされる少なくとも1種の化合物の存在下に、活性白土、活性炭、珪藻土、活性アルミナ、ゼオライトから選ばれる少なくとも1種の吸着剤と処理することにより、重合触媒成分が除去された重合体溶液を得ることを特徴とする。

一般式(I)



(式中、AおよびBは水素原子または炭素数1～10の炭化水素基であり、XおよびYは水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換された炭素数1～10の炭化水素基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{nCOOR}^1$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{nOCOR}^1$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{nOR}^1$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{nCN}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{nCONR}^2\text{R}^3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{nCOOZ}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{nOCOZ}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{nOZ}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{nW}$ またはXとY
 $\begin{array}{c} -\text{CO} \\ | \\ -\text{CO} \end{array} \quad \begin{array}{c} -\text{CO} \\ | \\ >\text{O} \end{array}$ もしくは $\begin{array}{c} >\text{O} \\ | \\ -\text{NR}^4 \\ | \\ -\text{CO} \end{array}$
 から構成された)

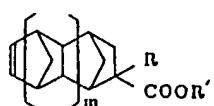
を示し、XおよびYの少なくとも1つは水素原子および炭化水素基から選ばれる基以外の基（ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は炭素数1～20の炭化水素基、Zはハロゲン原子で置換された

ましいXおよびYは水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換された炭素数1～10の炭化水素基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{nCOOR}^1$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{nOCOR}^1$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{nCN}$ で、XおよびYの少なくとも1つは水素原子および炭化水素基から選ばれる基以外の基である。さらに特に好ましいものは、AおよびBが共に水素であるか、少なくとも一方が炭素数1～3の炭化水素基であり、またXおよびYの少なくとも1つが $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{nCOOR}^1$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{nOCOR}^1$ であるものである。

m は1であるものが好ましく、 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ の炭化水素基の炭素数は1～10が好ましく、さらに1～6が好ましく、特に1～3が好ましい。

また n は0～6が好ましく、さらに好ましくは0～2、特に0であるものが好ましい。

これらのうち、特に好ましいのは



炭化水素基、Wは $\text{SiR}^5\text{pD}_{3-p}$ (R^5 は炭素数1～10の炭化水素基、Dはハロゲン原子、 $-\text{OCOR}^6$ または $-\text{OR}^6$ (R^6 は炭素数1～10の炭化水素基を示す)、pは0～3の整数を示す)、nは0～10の整数を示す。) であり、mは0または1である。】。

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明の方法によって得られる重合体は、上記一般式(I)で表わされる単量体を単独で開環重合させて得られる重合体、当該単量体をこれと共に重合可能な他の単量体と共に開環共重合させて得られる共重合体、およびこれらの重合体または共重合体を水素添加して得られる水素添加重合体である。一般に、これらの重合体の分子量は、ポリスチレン換算による重量平均分子量で20,000から700,000、特に30,000から500,000である。

一般式(I)の化合物において、本発明を適用するうえで好ましいAおよびBは、水素原子または炭素数1～6の炭化水素基であり、また、好

ましいXおよびYは水素原子、炭素数1～3のアルキル基、好ましくはメチル基、 R^1 は炭素数1～15の炭化水素基。】

である。

また上記の単量体は、その1種のみでなく2種以上を用いることもできる。

さらに、これらのテトラシクロドデセン誘導体および/またはビシクロヘプテン誘導体と共に重合可能な他の単量体としては、メタセシス重合触媒によって重合し得るノルボルネン系化合物や環状オレフィン、および重合体の主鎖に炭素-炭素二重結合を有する単量体を挙げることができる。

かかる共重合可能な他の単量体の具体例としては、例えばシクロペンテ、シクロオクテン、1,5-シクロオクタジエン、1,5,9-シクロドデカトリエンなどのシクロオレフィン類；ビシクロ[2,2,1]-2-ヘプテン、トリシクロ[5,2,1,0^{2,6}]-8-デセン、トリシクロ[5,2,1,0^{2,6}]-3-デセン、トリシクロ[5,2,1,0^{2,6}]-3,8-デカジエ

ン、トリシクロ[6, 2, 1, 0^{1,8}] - 9 - ウンデセン、トリシクロ[6, 2, 1, 0^{1,8}] - 4 - ウンデセン、テトラシクロ[4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、ペンタシクロ[6, 5, 1, 1^{3,6}, 0^{2,7}, 0^{9,13}] - 4 - ペンタデセン、ペンタシクロ[6, 5, 1, 1^{3,6}, 0^{2,7}, 0^{9,13}] - 4, 11 - ペンタデカジエン、ペンタシクロ[6, 6, 1, 1^{3,6}, 0^{2,7}, 0^{9,14}] - 4 - ヘキサデセン、ペンタシクロ[6, 5, 1, 1^{3,6}, 0^{2,7}, 0^{9,13}] - 11 - ペンタデセンなどのポリシクロアルケン類などを挙げることができる。

これらの共重合可能な他の単量体は、その1種のみでなく2種以上を用いることもできる。

以上の原料単量体のメタセシス開環重合反応は、溶媒中において、メタセシス重合触媒の存在下に、通常、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性雰囲気において行なわれる。

このメタセシス開環重合反応の温度は、通常、-30~200℃、好ましくは0~150℃、さ

らに好ましくは30~100℃の範囲とされる。

上記メタセシス重合触媒とは、通常、次の(a)成分と(b)成分との組み合わせからなる触媒であるが、触媒活性を高めるために、さらに後述する活性化剤が添加されることがある。

(a) 成分: W、MoおよびReの化合物から選ばれた少なくとも1種

(b) 成分: デミングの周期律表のIA、IIA、IIIB、IIIA、IVAあるいはIVB族元素の化合物であって、少なくとも1つの当該元素-炭素結合あるいは当該元素-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種

上記(a)成分として適当なW、MoあるいはReの化合物は、これらのハロゲン化物、オキシハロゲン化物、アルコキシハロゲン化物、アルコキシド、カルボン酸塩、(オキシ)アセチルアセトネート、カルボニル錯体、アセトニトリル錯体、ヒドリド錯体およびその誘導体あるいはこれらの組み合わせであるが、WおよびMoの化合物、特にこれらのハロゲン化物、オキシハロゲン化物お

およびアルコキシハロゲン化物が、重合活性の高さおよび実用性の点から好ましい。また、反応によって上記の化合物を生成する2種以上の化合物の混合物を用いてもよい。これらの化合物は、適当な錯化剤、例えばP(C₆H₅)₃、C₅H₅Nなどによって錯化されていてもよい。

好ましく用いられる(a)成分の具体例としては、特に好ましい化合物として、MoCl₅、Mo(O₂C₂H₅)₂Cl₃、WC₁₆、W(O₂C₂H₅)₂Cl₃などを挙げることができる。

(b) 成分として適当なもの的具体例としては、特に好ましい化合物として、(CH₃)₃Al、(CH₃)₂AlCl、(CH₃)₃Al₂Cl₃、CH₃AlCl₂、(C₂H₅)₃Al、(C₂H₅)₂AlCl、(C₂H₅)₃Al₂Cl₃、C₂H₅AlCl₂、(C₂H₅)₂AlH、(C₂H₅)₂AlOC₂H₅、(C₂H₅)₂AlCN、(C₃H₇)₃Al、(iso-C₄H₉)₃Al、(iso-C₄H₉)₂AlH、(C₆H₁₃)Al、(C₈H₁₇)₃Al、(C₆

H₅)₃Alなどを挙げることができる。

上記(a)成分と(b)成分との量的関係は、金属原子比で(a):(b)が1:1~1:20、好ましくは1:2~1:10の範囲とされる。

上記(a)成分と(b)成分とから調製されたメタセシス重合触媒は、通常、上記の本発明において用いられる原料単量体のメタセシス開環重合反応において高い触媒活性を有するが、さらに次に挙げるような(c)成分よりなる活性化剤を添加することによって、一層高い活性を有する触媒として使用することができる。

かかる(c)成分としては各種の化合物を使用することができるが、特に公的に使用される化合物には次のものが含まれる。

単体ホウ素、ホウ素化合物、ケイ素化合物、アルコール類、ヒドロバーオキシド類およびバーオキシド類、水、酸素、アルデヒドおよびケトンなどのカルボニル化合物およびそのオリゴマーまたは重合物、環状エーテル類、アミン類、アゾ化合物、N-ニトロソ化合物、S-C1基またはN-

C1基を含む化合物。

また、(a)成分と(c)成分との量的関係は、添加する(c)成分の種類によって極めて多様に変化するため一律に規定することはできないが、多くの場合(c)/(a)(モル比)の値が0.005~1.0、好ましくは0.05~3.0の範囲で用いられる。

メタセシス開環重合反応においては、メタセシス重合触媒の種類や濃度、重合温度、溶媒の種類や量ならびに単量体濃度などの反応条件を変えることにより、得られる重合体の分子量を調節することができるが、通常は適宜の分子量調整剤の適当量を重合反応系に添加することによって、開環重合体の分子量を調節することが好ましい。

かかる分子量調整剤としては、 α -オレフィン類、 α 、 ω -ジオレフィン類またはアセチレン類などの分子内に少なくとも1つの炭素間二重結合または炭素間三重結合を有する化合物、あるいは塩化アリル、酢酸アリル、トリメチルアリロキシシランなどの極性アリル化合物を挙げることができる。

ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルなどを挙げることができる。

溶媒Aにおける溶媒成分(1)と溶媒成分(2)の混合比は、通常、重量比で9.5:5~30:70、好ましくは9.0:1.0~4.0:6.0とされる。溶媒成分(1)の割合が過大である場合には、溶媒Aの生成重合体に対する溶解度が不十分となり、一方、この割合が過小である場合には、メタセシス開環重合反応の反応活性が低くなってしまい、高い重合度の重合体を得ることができない。

溶媒Bは、炭素数が6~10の芳香族炭化水素よりなるものである。その具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどを挙げることができる。この芳香族炭化水素は、1種のみでなく2種以上を用いることもできる。

上記の溶媒によって行なわれるメタセシス開環重合反応において、モノマー濃度は、通常1.0~

きる。

重合反応のための溶媒としては、次の溶媒Aもしくは溶媒Bまたはこれらの混合物が用いられる。

溶媒Aは、溶媒成分(1)と溶媒成分(2)との混合物よりなるものである。

溶媒成分(1)としては、炭素数が10以下、好ましくは5~8の脂環族飽和炭化水素および/または脂肪族飽和炭化水素が用いられる。ここに、脂環族飽和炭化水素の具体例としては、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、テカリソなどなどを挙げることができ、また脂肪族飽和炭化水素の具体例としては、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタンなどを挙げることができる。

溶媒成分(2)としては、ジアルキルグリコールエーテルが用いられる。その具体例としては、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジ

4.0重量%とされる。

このメタセシス開環重合反応の終了後に、得られた重合反応液に脱触助剤を添加することもできる。

かかる脱触助剤としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ジブチルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ボリエチレンジアミン、ビリジン、テトラメチルアミンモニウムヒドロキシドなどの有機アミン類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどの無機アルカリ類などを挙げることができる。

脱触助剤の添加量は、その種類によっても異なるが、通常、使用されたメタセシス重合触媒1モルに対して1~1000モル、好ましくは5~100モルである。

本発明においては、以上のようにして得られる重合反応液もしくはその希釈液を、活性白土、活

性炭、珪藻土、活性アルミナ、ゼオライトから選ばれた少なくとも1種の吸着剤で処理を行なう。

その処理方法は用いる吸着剤の形状によっても異なり、粉末の場合には通常、重合反応液に粉末を添加して混合、攪拌し、その後沪過あるいは遠心分離などの操作によって吸着剤を分離し、重合体溶液を得る。また、粒状の吸着剤の場合には前記処理方法もとりうるが、充填方式にして流通式で連続処理することができる。

吸着剤の使用量については、その種類、形状および重合に使用された触媒量、溶媒種などによつても異なるが、通常、重合反応液中の重合体に対し0.2~200重量%であり、好ましくは1~100重量%である。0.2重量%より少ないと触媒除去効果が小さく、200重量%より多いと経済的にデメリットが大きい。また、充填方式の場合の吸着剤の使用量は、LHSV、寿命などによって決まり、一概には定めにくいが前記の使用量が目安になる。

処理する際の温度、時間などの条件については

OH化合物を添加する方法をとることもできる。

存在させるR-OH化合物の量は、使用する吸着剤の種類、量、および重合反応液の溶媒種などによって異なるが、通常は重合反応液もしくはその希釈液などの処理液に対し0.05~5重量%であり、好ましくは0.1~4重量%である。この範囲より多くても、少なくともその効果が小さくなる。適量のR-OH化合物を存在させると、吸着剤の種類によってはその使用量を1/10以下にすることが可能である。

このようにして重合触媒成分が除去された重合体溶液は、必要に応じてさらに水素添加を行ない、熱安定性および耐候性が改良された水素添加重合体を得ることができる。

水素添加反応は、重合体溶液に水素添加触媒を添加し、これに常圧~300気圧、好ましくは2~150気圧の水素ガスを0~200℃、好ましくは20~180℃で作用させることによって行なわれる。

水素添加触媒としては、通常のオレフィン性化

特に制限はなく、工業的に適した条件が選ばれる。

次に、本発明のもう1つの大きな特徴であるR-OHで表わされる化合物の存在は、これによつて触媒除去の効果を大幅に上げることができ、結果として吸着剤の使用量を大幅に減らすことができ、工業的に有利な処理方法が可能となる。

R-OH化合物は、Rが水素または炭素数1~6、好ましくは1~4の炭化水素基であり、これらのうちの1種以上が用いられる。R-OH化合物の中ではRが水素、すなわち水が好ましく、また、重合反応に用いられる溶媒が水を溶解しにくい場合は、Rが炭化水素基であることが好ましい。水単独の添加でも優れた効果が得られるが、Rが炭化水素基である上記化合物(アルコール類)と水との併用が特に好ましい。

水/アルコールの混合比率は特に制限はなく、任意に選ぶことができる。

処理液中にR-OH化合物を存在させる方法は、通常、予め吸着剤にR-OH化合物を含浸させて処理する方法が用いられるが、重合反応液にR-

OH化合物を添加する方法をとることもできる。この水素添加触媒としては、不均一系触媒および均一系触媒が公知である。

不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの触媒物質をカーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの単体に担持させた固体触媒などを挙げることができる。

また、均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリエチルアルミニウム、オクテノ酸コバルト/ノーブチルリチウム、チタノセンジクロリド/ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムなどのロジウムなどを挙げることができる。

水素添加反応は、得られる水素添加重合体における水素添加率が50%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上となるように行なわれることが好ましい。これは、一般に水素

添加率が高いものなど、高い熱安定性および耐候性を有するものとなるからである。例えば、水素添加率が50%未満の水素添加重合体は、熱安定性や耐候性の面で実用性に欠けるおそれがあり、一方、用途によっては水素添加率が100%の水素添加重合体であることが必要な場合がある。

水素添加反応を行なった重合体溶液は、その触媒の種類に応じた後処理がなされるが、固体触媒が用いられた場合には沪過などによって触媒を除去した後、濃縮器、蒸発器、ペントルーダーなどの装置によって溶媒を除去することにより水素添加重合体が得られる。また、スチームストリッピングおよび通常の貧溶媒中で凝固させる方法によっても水素添加重合体を得ることができる。

本発明の方法においては、メタセシス開環重合反応の終了後あるいは吸着剤で処理した後および水素添加反応の終了後に、必要に応じて種々の添加剤、例えば酸化防止剤を添加することができる。

この酸化防止剤の例としては、例えば2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,

2'-ジオキシ-3, 3'-ジ-*t*-ブチル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、フェニル- β -ナフチルアミン、ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、ピス-(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトなどを挙げることができる。

本発明の方法によって製造される透明性重合体は極めて高純度であるので、特に光学特性、耐熱性、耐候性、機械的性質などの諸特性に優れ、これらの特性を利用する一般成形材料のほか、光学式ビデオディスク、オーディオディスク、文書ファイル用ディスク、メモリディスク、カメラ用レンズ、レーザビーム用レンズなどの光学材料として好適に使用することができる。

また、本発明によって製造された重合体は、既知の樹脂材料、例えばステレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポ

リカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリフェニレンスルファイド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、水素化ステレン-ブタジエンブロック共重合体などとブレンドし、個々の樹脂では不十分な特性を得ることができる。

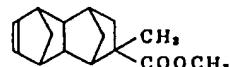
【実施例1】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明がこれらによって制限されるものではない。

実施例1

<サンプル作製>

構造式



で表わされる単量体(8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}] - 3 - ドデセン)8.0 kg (34.5モル)と水分を除去したシクロヘキサンとエチレングリコールジメチルエーテルとを重量比で8:2

の割合で混合してなる溶媒(以下溶媒A①という)24.0 kgと分子量調節剤である1-ヘキセン580 g (6.9モル)とを、窒素ガス置換したら0 lの反応器に仕込み、これにメタセシス重合触媒として濃度0.05モル/lの六塩化タンゲスタンのエチレングリコールジメチルエーテル溶液140 gと濃度0.96モル/lのジエチルアルミニウムクロライドのシクロヘキサン溶液140 gと濃度0.2モル/lのパラアルデヒドのエチレングリコールジメチルエーテル溶液30 gとを加え、80℃で3時間重合反応させた。この重合反応における単量体の転化率は、得られた重合反応液のガスクロマトグラフィー分析から98.0%であった。

この得られた重合反応液を溶媒A①で希釈し、重合体濃度が10重量%になるように調製した。この調製液をサンプルSと称する。サンプルS中の水分量は、0.02重量%以下であった。また、サンプルS中のタンゲスタンおよびアルミニウム含量を蛍光X線法および原子吸光法により分析し

た結果は、それぞれ重合体に対し 180 ppm、600 ppm とほぼ重合触媒として使用した理論値に近いものであった。以下、このサンプル S を吸着処理の実験に供した。

<処理実験>

サンプル S を 100 g および吸着剤として活性白土（商品名、ガレオンアース V 2）0.5 g（重合体に対し 5 重量%）に水を 0.5 g 含浸させたものを攪拌機付の 200 ml フラスコに仕込み、室温で 2 時間攪拌させた。次に、該処理液を遠心分離機にかけて吸着剤を分離し、上澄として透明な重合体溶液を得た。その重合体溶液中のタンゲステンおよびアルミニウム残量を分析した結果、表-1 に示すように重合体に対し 7 ppm および 3 ppm であり、除去率はそれぞれ 96%、>99% であった。

実施例 2～6

サンプル S を用いて吸着剤の種類、量を変えて実施例 1 と同様に処理実験を行なった。その結果を表-1 に示す。

該処理液を遠心分離機にかけて吸着剤を分離し、上澄として透明な重合体溶液を得た。その重合体溶液中のタンゲステンおよびアルミニウム残量を分析した結果、表-1 に示すように重合体に対し 30 および 50 ppm であり、除去率はそれぞれ 83%、92% であった。

比較例 3～6

サンプル S を用いて吸着剤の種類、量を変えて実施例 1 と同様に処理実験を行なった。その結果を表-1 に示す。

実施例 7

サンプル S 100 g に予め水を 1 g 加えて溶解したものに、活性白土を 1 g（重合体に対し 10 重量%）添加して実施例 1 と同様に処理実験を行なった。結果は表-1 に示すように、吸着剤の添加量が同じ実施例 2 と同等の脱触効率であり、水を吸着剤に含浸させないで予めサンプルに溶解させても同様の効果が得られている。

以上の実施例により、本発明の方法によれば、特定の単量体を用いたメタセシス開環重合反応液から重合触媒成分を除去するに際し、工業的に安価な吸着剤での処理が可能であり、しかもその使用量が少量ですむことが明らかである。

比較例 1

未処理のサンプル S。

比較例 2

サンプル S を 100 g および吸着剤として活性白土（商品名、ガレオンアース V 2）2 g（重合体に対し 20 重量%）を攪拌機付の 200 ml フラスコに仕込み、室温で 2 時間攪拌させた。次に、

以下余白

表 - 1

	吸 着 剂		水		処 理 結 果			
	種 類 (商品名)	添 加 量	水 添加 の 有 無	処理液中 の 水 量 (vt%)	W		A1	
		重合体に 対する量 (vt%)			重合体に 対する量 (ppm)	除 去 率 (%)	重合体に 対する量 (ppm)	除 去 率 (%)
実施例 1	活性白土 (ガレオンアースV2)	5	有	0. 5	7	96	3	>99(99.5)
" 2	"	10	"	1. 0	4	98	2	>99(99.7)
" 3	活性炭	20	"	0. 5	4	98	3	>99(99.5)
" 4	珪藻土	20	"	0. 5	39	78	55	91
" 5	活性アルミナ	20	"	0. 5	7	96	6	99
" 6	ゼオライト (MS-13X)	20	"	0. 5	11	94	8	99
" 7	活性白土 (ガレオンアースV2)	10	"	1. 0	5	97	3	>99(99.5)
比較例 1	—	0	無	0. 05以下	180	0	600	0
" 2	活性白土 (ガレオンアースV2)	20	"	"	30	83	50	92
" 3	活性炭	20	"	"	100	44	250	58
" 4	珪藻土	100	"	"	130	28	350	42
" 5	活性アルミナ	100	"	"	120	33	300	50
" 6	ゼオライト (MS-13X)	100	"	"	140	22	320	47

実施例 8

サンプルSを100gおよび活性白土1gにメタノールを0.5g含浸させたものを仕込んで、実施例1と同様に処理実験を行なった。結果を表-2に示す。

実施例 9

実施例8において、メタノールをエタノールに代えて処理実験を行なった。結果を表-2に示す。

実施例 10

実施例8において、水とメタノールを併用して処理実験を行なった。結果を表-2に示す。

実施例 11

実施例1のサンプル作製において、溶媒として溶媒A①の代わりに脱水したトルエンを用いて重合を行なった。この重合反応における単量体の転化率は、実施例1と同様98.0%であった。

この得られた重合反応液をトルエンで希釈し、重量体濃度が10重量%になるように調製した。この調製液をサンプルS₂と称する。

サンプルS₂中の水分量は0.02重量%以下

であり、タンクステン、アルミニウムの含量は、それぞれ重合体に対し180ppm、600ppmであった。

サンプルS₂を100gおよび活性白土1gにメタノールを1.5g含浸させたものを仕込んで、実施例1と同様に処理実験を行なった。結果を表-2に示す。

実施例 12

サンプルS₂を用いて、水とメタノールを併用して処理実験を行なった。結果を表-2に示す。

以下余白

表 - 2

種類(商品名)	吸着剤		R-OH化合物				処理結果			
	添加量 重合体に対する量 (wt%)	水添加 の有無	水		アルコール		W		A1	
			水添加 の有無	処理液中の 水量 (wt%)	種類	処理液中の 含量 (wt%)	重合体に対する量 (ppm)	除去率 (%)	重合体に対する量 (ppm)	除去率 (%)
実施例 8	活性白土(ガレオンアースV2)	10	無	0.05以下	メタノール	0.5	27	85	45	93
" 9	"	10	"	"	エタノール	0.5	36	80	55	91
" 10	"	10	有	0.5	メタノール	0.5	18	90	20	97
" 11	"	10	無	0.05以下	"	1.5	32	82	50	92
" 12	"	10	有	0.5	"	1.0	25	86	44	93

【発明の効果】

本発明の方法によれば、特定の環状单量体のメタセシス閉環重合反応液から、重合触媒成分を除去するに際し、従来行なわれていた多量のアルコールを用いて精製することなく、安価な吸着剤で処理するだけで良く、極めて有利に所望の透明樹脂を製造することができる。

また、特に吸着剤で処理するに際し、処理液中にR-OHで表わされる化合物を適量存在させることによって、重合触媒成分の除去効果を大幅に上げることができ、吸着剤の使用量を大幅に下げるので、さらに極めて工業的に有利である。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社